

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 661.68

**Бондаренко Б.И., Жук Г.В., Кожан А.П.,
Богомолов В.А., Семейко К.В.**
Институт газа НАН Украины, Киев

Перспективы технологии получения солнечного кремния восстановлением кварцевого песка пироуглеродом

Рассмотрена проблема получения кремния солнечного качества прямым восстановлением углеродом. Проведен краткий анализ существующих методов получения металлургического и солнечного кремния. Осуществлены эксперименты по плакированию кварцевого песка пироуглеродом и восстановлению полупродукта в индукционной печи. Исследованы термодинамические аспекты процесса восстановления.

Ключевые слова: металлургический кремний, восстановление, примеси, пиролитический углерод.

Розглянуто проблему отримання кремнію сонячної якості прямим відновленням вуглем. Проведено короткий аналіз існуючих методів отримання металургійного та сонячного кремнію. Здійснено експерименти з плакування кварцового піску піроуглеродом та з відновлення напівпродукту в індукційній печі. Досліджено термодинамічні аспекти процесу відновлення.

Ключові слова: металургійний кремній, відновлення, домішки, піролітичний вуглець.

Традиционный цикл производства высокочистого кремния состоит из следующих основных стадий: получение металлургического (Metal Grade, MG) кремния карботермическим восстановлением минерального кварцевого сырья в мощных электродуговых печах; хлорирование металлургического кремния и глубокая очистка образующихся хлорсиланов в ректификационных установках; водородное восстановление кремния в реакторах осаждения (Сименс-процесс); выращивание монокристаллов в специальных установках [1].

В ведущих лабораториях мира проводятся исследования новых методик получения высокочистого кремния. Большинство технологических схем базируется на опасном для окружаю-

щей среды методе его химического выделения, при этом в качестве сырья используют достаточно чистый MG кремний. Значительное количество публикаций посвящено лабораторным исследованиям очистки MG кремния. Применение окислительного рафинирования [2] позволяет удалить нежелательные примеси, но большее сродство кремния к кислороду способствует быстрому его окислению, и неизбежны значительные потери этого продукта.

Итог нескольких нетрадиционных подходов предоставлен в работах [3, 4]. Большинство нежелательных примесей с низким коэффициентом сегрегации может быть значительно сокращено кристаллизационным рафинированием. Фосфор и бор с низкой степенью сегрегации не

могут быть удалены таким способом. В работе [5] предложено добавлять кальций в расплавленный кремний для удаления фосфора методом кислотного выщелачивания. Другая возможность заключается в кристаллизационном рафинировании кремния расплавом Si–Al, которое базируется на осаждении зерен кремния из раствора металлургического кремния в расплавленном алюминии [6]. Кремний в основном очищается от железа, титана, фосфора и бора. Разработан метод сепарации чистых зерен кремния методом гравитационных сил. В работе [7] предлагается введение титана для удаления бора из зерен кремния. Однако все эти исследования не нашли промышленного применения.

Потенциальным источником кремния солнечных марок (Solar Grade, SOG) может быть получение его прямым карботермическим восстановлением высокочистого оксида кремния, чаще кварца, восстановителем, содержащим достаточно чистый углерод [8]. Достигнутые в последнее время успехи в производстве синтетического высокочистого кремнезема делают этот подход более перспективным. Научные полупромышленные исследования, выполненные компанией Sintef Materials Technology (Норвегия), базируются на применении чистого SiC, который получают непосредственно при реакции SiO₂ с CH₄ или с H₂ во вращающейся плазменной печи. Идея применения SiC как восстановителя в производстве кремния для фотovoltaической промышленности была выдвинута значительно раньше [9]. При производстве MG кремния в электрической рудотермической печи подтверждено, что этот восстановитель не загрязняет шихту значительным количеством нежелательных примесей (особенно железом, алюминием, фосфором и бором) [10]. Процесс, очевидно, характеризуется повышенным содержанием углерода (несколько сотых процента) в полученном кремнии. Подходы по удалению углерода описаны в работе [2]. Операция осаждения с направленной кристаллизацией указана как эффективная для кремния. Это положение позже было подтверждено в работе [11].

Авторы рассматривают возможность совершенствования производства SOG кремния в результате получения более чистого исходного сырья. При этом исключается экологическая опасность применения хлора и хлорных соединений, что достигается специальными технологическими мероприятиями, которые предусматривают комбинирование производства чистого пироуглерода пиролизом природного газа с одновременным производством полупродукта.

Полупродукт образуется из частиц кремнезема, покрытых слоями пироуглерода. Затем

полупродукт направляют на восстановительную плавку для получения высокочистого кремния. С металлургической точки зрения очень важно, что углерод с высокой степенью адгезии связан с частицами кварцевого песка. В данном случае существует значительная поверхность непосредственного контакта между окисленным продуктом и восстановителем, в отличие от простой механической смеси.

Другой важной особенностью указанного полупродукта является его высокая электропроводность, облегчающая плавку в электродуговой печи. При реализации такой технологии в промышленных масштабах будет получено значительное удешевление производства кремния, что приведет к стремительному развитию солнечной энергетики. Кроме того, будет достигнуто повышение экологической и техногенной безопасности за счет отказа от хлорного цикла.

Получение кварцевого песка, плакированного пироуглеродом

В Институте газа НАН Украины создана пилотная установка для нанесения пироуглерода на частицы кварцевого песка. В работе установки использована технология электротермического кипящего слоя (ЭКС) [12, 13]. ЭКС — слой электропроводных частиц, находящийся в псевдоожигенном состоянии и обогреваемый пропусканием через его объем электрического тока. Если реактор с ЭКС выполнен из достаточно огнеупорных материалов, то в нем возможно осуществить различные технологические процессы на экстремально высоком температурном уровне (вплоть до 2000 °С): нагрев восстановительных и нейтральных газов, процессы пиролиза и конверсии углеводородов. В случае реализации пиролиза метана в реакторе с ЭКС получают достаточно чистый водород и пироуглерод, практически не содержащий примесей [14].

В созданном реакторе [15] центральный электрод выполнен из графита, другим электродом является цилиндрический корпус диаметром 240 мм, изготовленный также из высо-

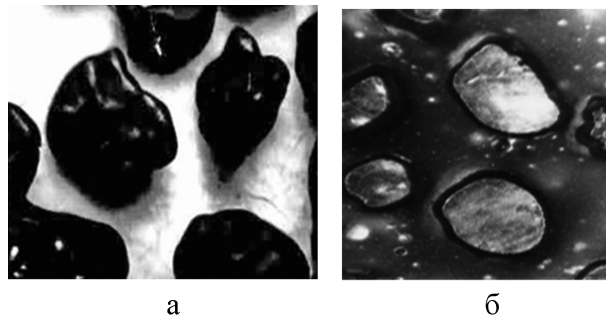


Рис. 1. Плакированный кварцевый песок (× 100): а — общий вид; б — в разрезе.

кочистого графита. Для разогрева реактора до температуры пиролиза (900–1100 °С) в реакторе использовали дробленый электродный графит, а после выхода на режим графит слоя поэтапно замещали кварцевым песком, который в результате пиролиза метана покрывался слоем плотного электропроводного пирографита. Массовая доля пирографита в полученном полупродукте зависит только от температуры процесса и времени пребывания в рабочей зоне. Установка потребляет 6 нм³/ч природного газа, 20 кВт электроэнергии и производит до 30 кг/ч плакированного кварцевого песка (рис.1).

Восстановление кремния в индукционной печи

Были проведены экспериментальные плавки кварцевого песка, плакированного пироуглеродом в индукционной печи. Для экспериментов использовали шихту (масса порции 150 г, объем 100 см³) с массовой долей углерода 27,5, 30 и 33 %. В графитовом тигле производили нагрев порций до 1800–2000 °С, время выдержки при максимальной температуре составляло 40–80 мин. Температуру нагрева порции контролировали с помощью оптического пирометра. Получены образцы материала серо-зеленого цвета. Как видно на фотографиях при большом увеличении (рис.2), поверхность частиц песка покрыта выделениями, предположительно, карбида кремния. Небольшое количество прореагировавшего вещества объясняется, по-видимому, низкой температурой в зоне реакции. Увеличение температуры ограничивается огнеупорностью материала тигля – графита.

Влияние термодинамических факторов на восстановление кремния

С помощью программ Terra и Rectangle исследовали особенности равновесий и равновесных свойств в системах CH₄ – SiO₂, CH₄ – C – SiO₂, SiC – SiO₂ и др.

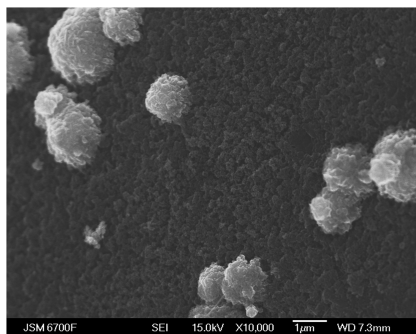


Рис.2. Поверхность частиц кварцевого песка после обработки в индукционной печи.

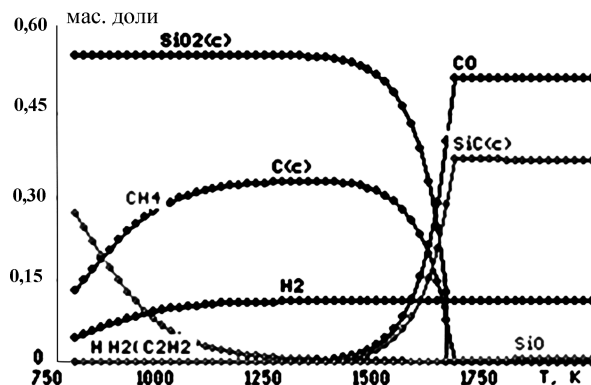


Рис.3. Равновесные кривые системы CH₄ – SiO₂ (P = 0,1 МПа).

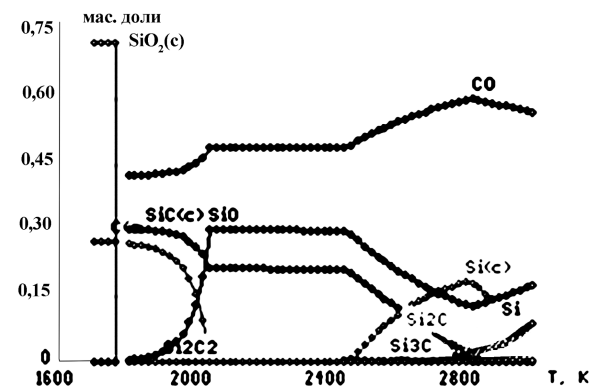


Рис.4. Равновесные кривые системы 0,375C – 1SiO₂ при P = 0,1 МПа.

В качестве примера рассмотрим результаты расчетов для системы CH₄ – SiO₂. Из рис.3 видно, что метан практически исчезает при температуре 1400 К, а содержание твердого углерода достигает своего максимума. После 1500 К углерод начинает расходоваться на восстановление Si из SiO₂. При температурах около 1650 К кремний восстанавливается до SiC, который достигает фиксированной концентрации, сохраняющейся до 2000 К.

Из полученных данных видно, что при температурах выше 1500 К рассматривать равновесие с участием метана не имеет смысла. Необходимо рассматривать состояние системы C – SiO₂ с различными массовыми долями углерода, образованного в результате пиролиза метана. На рис.4 показано равновесное состояние системы 0,375C – 1SiO₂. Видно, что углерод и SiC первоначально расходуются на образование монооксида углерода, а образование Si становится возможным только после 2500 К. При этом отчетливо прослеживается образование Si за счет расходования SiC.

Полученный результат приводит к мысли о необходимости двухстадийной организации процесса: первоначально получать SiC, а на второй стадии с его помощью восстанавливать кремний.

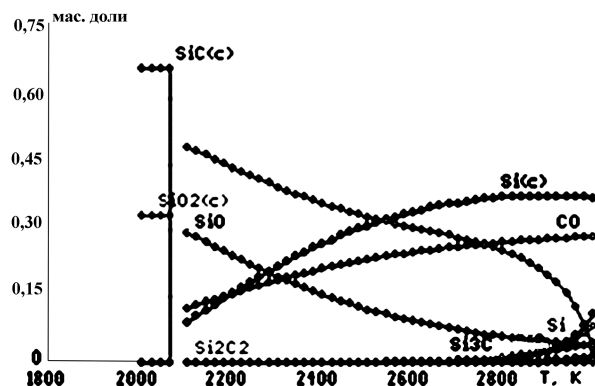


Рис.5. Равновесные кривые системы $\text{SiO}_2 - 2\text{SiC}$ при $P = 0,1$ МПа.

Для иллюстрации этого положения на рис.5 приведено равновесие в системе $\text{SiO}_2 - 2\text{SiC}$. Видно, что при достаточном количестве SiC ощутимый выход кремния наблюдается уже после 2100 К.

Расчеты показали, что для всех типов восстановителей снижение давления в зоне реакции восстановления понижает равновесную температуру. Так для системы $\text{SiO}_2 - \text{C}$ снижение давления с 10 до 0,01 МПа уменьшает равновесную температуру на 400 К (Rectangle), а дальнейшее понижение давления до 10^{-9} МПа приводит к уменьшению равновесной температуры еще на 600 К (Terra).

Данные расчетов равновесной температуры образования металлического кремния от давления, °С: 10^7 Па – 2600; 10^4 Па – 2200; 10^{-1} Па – 1863; 10^{-3} Па – 1620.

Приведенные вычисления открывают широкие перспективы для технологии прямого восстановления кремния в вакуумных печах. Например, электронно-лучевые плавильные установки позволяют создать вакуум в рабочей камере до 0,1–0,01 Па, а с применением особых мер герметизации (например, уплотнений из отожженной меди) – до 10^{-4} Па [16, 17]. Кроме того, электронный луч является тонким инструментом, позволяющим точно обогреть поверхность заданной конфигурации, создавая необходимый перегрев материала.

Таким образом, анализ теоретических и экспериментальных результатов свидетельствует о принципиальной возможности получения кремния, пригодного для использования в фотоэнергетике, способом его восстановления чистым пироуглеродом.

Список литературы

1. Абдюханов И.М. Разработка основ технологии производства металлургического кремния повышен-

- ной чистоты для наземной фотоэнергетики // Рос. хим. журн. – 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 107–111.
2. Anders Schei, Johan Kr. Tuset, Halvard Tveit. : Hardcover – Jan. 1997. – P. 233–256, 268–270.
3. Morita K., Miki T., Yoshikwa T. Thermodynamics on metallurgical refining processes for solar grade Silicon // Proc. Conf. Advances in Metallurgical Processes and Materials, Dnipropetrovsk, May 27–30, 2007. –
4. Edgar M. van-Wingerden. A Silicon Revolution 30 comments. July 20, 2008. – <http://seekingalpha.com/article/85370-solar-grade-a-silicon-revolution>.
5. Shimpo T., Yoshikawa T., Morita K. Thermodynamic Study of the Effect of Calcium on Removal of Phosphorus from Silicon by Acid Leaching Treatment // Metallurgical and Materials Transactions B V. 35B, Apr. 2004. – 277 p.
6. Yoshikawa T., Morita K. Refining of Si the Solidification of Si-Al Melt with Electromagnetic Force // ISIJ Intern. – 2005. – Vol. 45, № 7. – P. 967–971.
7. Yoshikawa T., Arimura K., Morita K. Boron Removal by Titanium Addition in Solidification Refining of Silicon with Si-Al Melt // Metallurgical and Materials Transactions B V. 36B, Dec. 2005. – 837 p.
8. Sorvik, Arvid. Method for the manufacture of pure Silicon Metal and amorphous silica by reduction of quartz (SiO_2). Pat. WO/2007/102745. Publication date: 13.09.2007 / – <http://www.wipo.int>.
9. Samim Abrasivi and Pragma. Method of Producing Metallic Silicon particularly for Use in the Photovoltaic Industry. Europ. Pat. Appl. #851125062. – Publ. 03.10.85.
10. Geerligs L.J. et al. Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica : Requirements and production technology. –
11. Arjan Ciftja, Eivind Ovrelid, Merete Tangstad, Thorvald Abel Engh. Settling of particles in molten silicon before directional casting of a solar grade silicon ingot // San Francisco, CA, Febr. 15–19, 2009.
12. Кожан А.П., Махорин К.Е., Гориславец С.П. Электросопротивление кипящего слоя графитовых частиц // Инж.-физ. журн. – 1968. – Т. 15, № 4. – С. 648–652.
13. Махорин К.Е., Карп И.Н., Кожан А.П. Высокотемпературная печь с электротермическим кипящим слоем для нагрева водорода. Информац. письмо Института газа АН УССР. – Киев : Наук. думка, 1970. – № 15.
14. Сукачев А.И., Кожан А.П., Богомолов В.А. Влияние электрического поля на процессы пиролиза и конверсии природного газа в псевдоожоженном слое // Хим. технология. – 1975. – № 4. – С. 35–37.
15. Bogomolov V.A., Kozhan A.P., Bondarenko B.I., Khovavko A.I. Manufacturing of the high purity semi-finished product for receiving solar grade silicon // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Энергоэффективность-2010», Киев, 19–21 окт. 2010 г. – С. 118–119.

16. Мовчан Б.А., Тихоновский А.Л., Курапов Ю.А. Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. — Киев : Наук. думка, 1972. — 240 с.
17. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Козлитин Д.А. и др. Электронно-лучевая плавка. — Киев : Наук. думка, 1997. — 265 с.

Поступила в редакцию 15.12.11

***Bondarenko B.I, Zhuk H.V., Kozhan O.P.,
Bohomolov V.O., Simeyko K.V.***

The Gas Institute of NASU, Kiev

The Prospects of Solar Silicon Manufacture Technology by Quartz Sand with Pyrocarbon Reduction

The problem of solar grade silicon obtaining by carbon direct reduction is considered. The brief analysis of existing methods for metallurgical and solar silicon manufacture is executed. The experiments of quartz sand covering by pyrocarbon and semi-product reduction in induction furnace are carried out. The reduction process thermodynamic aspects are investigated.

Key words: metallurgical silicon, reduction, impurities, pyrolytic carbon.

Received December 15, 2011

УДК 676.1.062+676.2+676.6

***Барбаш В.А., Трембус И.В.,
Оксентюк Н.Н., Примаков С.Ф.***

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Альтернативное сырье для получения органосольвентных волокнистых полуфабрикатов

Рассмотрено применение стеблей конопли и сорго многолетнего в качестве альтернативного растительного сырья для получения органосольвентных волокнистых полуфабрикатов. Определен химический состав растений. Изучено влияние температуры и продолжительности щелочно-сульфитно-спиртовой делигнификации на показатели качества рассматриваемых волокнистых полуфабрикатов. Рассчитаны показатели избирательности извлечения лигнина из исследуемых растений. Физико-механические показатели полученных органосольвентных волокнистых полуфабрикатов свидетельствуют о возможности их использования для производства картонно-бумажной продукции.

Ключевые слова: органосольвентная делигнификация, конопля, сорго многолетнее, волокнистый полуфабрикат, избирательность извлечения лигнина.

Розглянуто використання стебел конопель та сорго багаторічного як альтернативної рослинної сировини для одержання органосольвентних волокнистих напівфабрикатів. Визначено хімічний склад рослин. Вивчено вплив температури та тривалості лужно-сульфитно-спиртової делігніфікації на показники якості волокнистих напівфабрикатів, що розглядаються. Розраховано показники вибіркової вилучення лігніну з досліджених рослин. Фізико-механічні показники одержаних органосольвентних волокнистих напівфабрикатів свідчать про можливість їх використання для виробництва картонно-паперової продукції.

Ключові слова: органосольвентна делігніфікація, коноплі, сорго багаторічне, волокнистий напівфабрикат, вибірковість вилучення лігніну.